

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-200614

(P2000-200614A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/86	H 0 1 M	T 5 H 0 1 8
	4/88		T 5 H 0 2 6
	8/12		

審査請求 有 請求項の数19 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-1346

(22) 出願日 平成11年1月6日 (1999.1.6)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 駒田 紀一

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 足立 和則

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

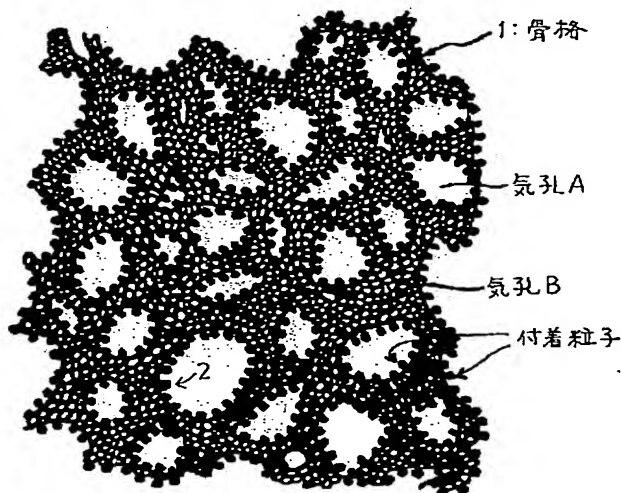
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池の電極とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 三相界面長さが著しく増大し、熱歪みを受けにくい、固体酸化物型燃料電池の電極および電極／電解質積層体を提供する。

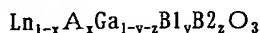
【解決手段】 酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質焼結体から構成された骨格1の表面に、電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる粒子2を付着させた電極。気泡剤として水不溶性有機溶剤を混入した水系スラリーからのシート成形により発泡シートを形成し、焼結して骨格1を形成し、これに粒子2を含有するスラリーを含浸させ、焼結させて粒子を結合することで製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質焼結体から構成された骨格を持ち、この骨格の表面に電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる粒子が付着していることを特徴とする、固体酸化物型燃料電池の電極。

【請求項2】 前記多孔質焼結体が次式で示される組成を持つ材料からなる、請求項1記載の固体酸化物型燃料電池の電極。



式中、

$\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 、および Sm の1種もしくは2種以上； $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ の1種もしくは2種以上； $\text{B}_1=\text{Mg}, \text{Al}, \text{In}$ の1種もしくは2種以上； $\text{B}_2=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ の1種もしくは2種以上；

$x=0.05\sim0.3$ ；

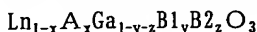
$y=0.025\sim0.29$ ；

$z=0.01\sim0.15$ ；

$y+z\leq 0.3$ 。

【請求項3】 前記多孔質焼結体がイットリア安定化ジルコニアからなる、請求項1記載の固体酸化物型燃料電池の電極。

【請求項4】 前記多孔質焼結体が次式で示される組成を持つ材料からなり、電極が空気極である、請求項1記載の固体酸化物型燃料電池の電極。



式中、

$\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 、および Sm の1種もしくは2種以上； $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ の1種もしくは2種以上； $\text{B}_1=\text{Mg}, \text{Al}, \text{In}$ の1種もしくは2種以上； $\text{B}_2=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ の1種もしくは2種以上；

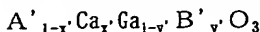
$x=0.05\sim0.3$ ；

$y=0\sim0.29$ ；

$0.15< z\leq 0.3$ ；

$y+z\leq 0.3$ 。

【請求項5】 前記多孔質焼結体が次式で示される組成を持つ材料からなり、電極が空気極である、請求項1記載の固体酸化物型燃料電池の電極。



式中、

$\text{A}'=3$ 価イオンの8配位イオン半径が $1.05\sim1.15\text{\AA}$ の1種もしくは2種以上のランタノイド金属； $\text{B}'=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ の1種もしくは2種以上；

$x'=0.05\sim0.3$ ；

$y'=0.05\sim0.3$ 。

【請求項6】 前記粒子が、 $\text{Ni}, \text{Co}, \text{Ce}_{1-m}\text{Ca}_m\text{O}_2$ (C は $\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ca}$ の1種もしくは2種以上、 $m=0\sim0.4$)の少なくとも1種を含み、電極が燃料極である、請求項1ないし3のいずれかに記載の固体酸化物型燃料電池

の電極。

【請求項7】 前記粒子が $\text{LaMnO}_3, \text{LaCoO}_3, \text{SmCoO}_3$ 、および PrCoO_3 系の少なくとも1種の材料からなり、電極が空気極である、請求項1ないし5のいずれかに記載の固体酸化物型燃料電池の電極。

【請求項8】 酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の片面に、請求項1ないし7のいずれかに記載の電極が一体に形成されていることを特徴とする、固体酸化物型燃料電池の電極／電解質積層体。

【請求項9】 酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の両面に、請求項1ないし3のいずれかに記載の電極が一体に形成されていることを特徴とする、固体酸化物型燃料電池の電極／電解質積層体。

【請求項10】 酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の片面に、請求項1ないし5または7のいずれかに記載の電極が一体に形成され、他面に請求項1ないし3または6のいずれかに記載の電極が一体に形成されていることを特徴とする、固体酸化物型燃料電池の電極／電解質積層体。

【請求項11】 電極の骨格と固体電解質層とが、同一または同系の材料から形成されている、請求項8ないし10のいずれかに記載の電極／電解質積層体。

【請求項12】 請求項1ないし7のいずれかに記載の電極からなる空気極および／または燃料極を備えていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

【請求項13】 請求項8ないし11のいずれかに記載の電極／電解質積層体を備えていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

【請求項14】 水より蒸気圧の大きい水不混和性有機溶剤を含有させた水系スラリーを用いたシート成形により、酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質シートを形成し、このシートを焼結することを特徴とする、固体酸化物型燃料電池の電極骨格の製造方法。

【請求項15】 水より蒸気圧の大きい水不混和性有機溶剤を含有させた水系スラリーを用いたシート成形により、酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質シートを形成し、このシートに酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質シートを熱圧着させ、得られた積層体を焼結することを特徴とする固体酸化物型燃料電池の電極骨格／電解質積層体の製造方法。

【請求項16】 水より蒸気圧の大きい水不混和性有機溶剤を含有させた水系スラリーを用いたシート成形により、酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質シートを形成し、このシートに電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料のスラリーを含浸させ、次いで焼結することを特徴とする、固体酸化物型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項17】 前記多孔質シートに電子伝導性材料のスラリーを含浸させる前に、このシートを焼結する、請求項16記載の方法。

【請求項18】 請求項15または16記載の方法により製造された電極の片面に、酸化物イオン伝導性材料の溶射または電気化学的蒸着により緻密な電解質層を形成することを特徴とする、固体酸化物型燃料電池の電極／電解質積層体の製造方法。

【請求項19】 水より蒸気圧の大きい水不混和性有機溶剤を含有させた水系スラリーを用いたシート成形により、酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質シートを形成し、このシートに酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質シートを熱圧着させ、得られた積層体を焼結し、この焼結体に電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料のスラリーを含浸させ、再び焼結することを特徴とする、固体酸化物型燃料電池の電極／電解質積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、第三世代の発電用燃料電池として開発が進んでいる固体酸化物型燃料電池(SOFC)の電極構造と、その製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】 SOFCは、円筒型と平板型に大別され、平板型にはバイポーラ型とモノリス(一体)型があるが、いずれも酸化物イオン伝導体からなる固体電解質を電極の空気極(カソード)と燃料極(アノード)との間に挟んだ積層構造を有する。この積層体からなる単セルを、インターコネクタ(セパレータ)を介して接続し、必要によりガス供給用のディストリビュータを電極とインターコネクタとの間に介在させるか、インターコネクタにディストリビュータ構造を付与する。

【0003】 SOFCでは、空気極側に酸素(空気)が、燃料極側に燃料ガス(H_2 、 CO 、 CH_4 等)が供給される。空気極側に供給された酸素は、空気極を通過して固体電解質との界面近傍に到達すると、ここで空気極から電子を受け取って、酸化物イオン(O^{2-})にイオン化される。生成した酸化物イオンは、固体電解質中を燃料極の方向に向かって拡散移動し、燃料極との界面近傍で燃料ガスと反応して、反応生成物(H_2O 、 CO_2 等)を生じ、燃料極に電子を放出する。この電子を外部に電気として取り出す。

【0004】 SOFCの電極反応、例えば、空気極側で起こる酸素分子から酸化物イオンへのイオン化反応($1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$)は、酸素分子と電子と酸化物イオンの三者が関与することから、(1) 酸化物イオンを運ぶ固体電解質と、(2) 電子を運ぶ空気極と、(3) 酸素分子を供給する気相(空気)、の三相の界面でしか起こらないと言われている。燃料極側でも同様に、固体電解質

と、燃料極と、気相の燃料ガスとの三相界面で電極反応が起こる。従って、三相界面(これは一次元的であるので、より正確には「三相界面長さ」である)を増大させることが電極反応の円滑な進行に有利であると考えられている。

【0005】 固体電解質の材料には、酸化物イオン伝導性が高く、空気極側の酸化性雰囲気から燃料極側の還元性雰囲気までの条件下で化学的に安定で、熱衝撃に強いことが求められる。かかる要件を満たす固体電解質材料として従来より使用されているのが、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)である。

【0006】 一方、電極である空気極と燃料極は、いずれも電子伝導性の高い材料から構成する必要がある。空気極材料は、1000℃前後の高温の酸化性雰囲気中で化学的に安定でなければならぬため、金属は不適当であり、電子伝導性を持つペロブスカイト型酸化物材料が適している。かかる材料の例として、 $LaMnO_3$ 、 $LaCoO_3$ 、 $SmCoO_3$ 、 $PrCoO_3$ 、さらにはこれらの化合物のLa、SmまたはPrの一部をSr、Ca等で置換した固溶体等があるが、熱膨張率がYSZに近い $LaMnO_3$ またはその固溶体が主に使用されている。燃料極材料は、Ni、Co等の金属、或いはNi-YSZ、Co-YSZ等のサーメットが一般的である。なお、Ni等の金属は、製造時には通常はNiO等の酸化物の形態であるが、燃料電池の運転時に金属に還元される。

【0007】 固体電解質は、酸化物イオンの移動媒体であると同時に、燃料ガスと空気とを直接接触させないための隔壁としても機能するので、ガス不透過性の緻密な層とする。一方、電極(空気極と燃料極)は、ガスを透過させることができるように多孔質の層とする。各層は、溶射法、電気化学的蒸着(EVD)法、スラリーを用いたシート成形法、スクリーン印刷法等により形成される。例えば、溶射法の場合、プラズマ溶射では緻密な層が、アセチレン溶射では多孔質の層を形成できる。EVD法では緻密な層が形成される。シート成形法は、スラリー中の粉末の粒子径の大小や、有機増孔剤の有無によって緻密層と多孔質層を作り分けることができる。

【0008】 上述したように、SOFCの電極(空気極と燃料極)には、多孔質で、かつ上記の三相界面長さが大きいことが求められている。三相界面長さを大きくするため、特開平1-227362号公報には、電極層の電解質に接する部分に細粒が、その他の部分には粗粒が存在するように粒度調整を行うことが提案されている。また、シート成形法を用いる場合、焼結時に熱分解して除去される有機物の粉末(即ち、室温で固体)を増孔剤として添加してシート成形を行うことにより、電極の気孔率を増大させることが知られている(例、特開平6-251772号、同6-206781号各公報参照)。

【0009】 さらに、主に電解質と電極の界面における急激な熱膨張率の変化を避ける目的で、この界面での組

成変化をなだらかにした傾斜組成を採用することも、特開平2-278663号公報を初めとして多くの特許公報に記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の電極材料の粒度調整や、増孔剤としての有機粉末の添加、といった手段によるSOFCの電極の気孔率の調整は、三相界面長さを十分に大きくすることができず、従って電極反応が制限され、分極が大きくなってSOFCの出力が低下するという問題があった。

【0011】また、従来のSOFCは、電極と電解質の材料が異なるため、両者の熱膨張率を完全に一致させることが困難であり、熱歪みが入り易かった。この問題は、上記の界面における傾斜組成により緩和できるが、傾斜組成は熱膨張率を一致させるものではないので根本的な解決策ではない上、傾斜組成層の形成に手間がかかり、コスト高となる。本発明はこれらの問題点を解消することができる、固体酸化物型燃料電池の電極および電極／固体電解質積層体とそれらの製造方法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特開平8-49002号公報に開示されている多孔質金属体の製造方法に着目した。この方法では、金属微粉末と水溶性樹脂結合剤とを含有する通常のシート成形用の水系スラリーに、水より蒸気圧の大きな水不溶性の有機溶剤を含有させてシート成形する。成形体の乾燥中に有機溶剤が気化してガスとなって成形体から蒸発するため、多数の気泡が発生し、三次元網状構造を持つ成形体になる。この成形体を焼結すると、三次元網状構造の多孔質金属焼結体を得られる。

【0013】この焼結体は、金属微粉末が焼結してできた、それ自体多孔質の材料が三次元網状構造を形成しているため、網状構造の内部の表面積も加えた全体比表面積が $1000\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以上と非常に大きくなり、全体の気孔率は80～97%である。従来の三次元網状構造を有する金属体として、三次元網状構造のポリウレタンフォームに金属をめっきを施したものがあるが、これは気孔率は92～96%と非常に大きいものの、比表面積は5～75 cm^2/cm^3 にすぎない。

【0014】本発明者らは、上記の多孔質金属体の製造方法を電極形成用のセラミック材料に応用することを試みて検討を重ねた結果、この方法で三次元網状構造の電極骨格を形成し、この電極骨格の表面に電極材料の粒子を付着させると、電極反応に利用される表面積が非常に大きくなるため、上記課題を解決できることを見出した。

【0015】ここに、本発明は、酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質焼結体から構成された骨格を持

ち、この骨格の表面に電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる粒子が付着していることを特徴とする、固体酸化物型燃料電池の電極である。好ましくは、この電極は、酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の片面または両面に、電解質と一体に形成された、電極／電解質積層体または電極／電解質／電極積層体の形態をとる。

【0016】本発明はまた、上記構造の電極からなる空気極および／または燃料極を備えていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池にも関する。

【0017】本発明の電極の骨格は、水より蒸気圧の大きい水不混和性有機溶剤を含有させた水系スラリーを用いたシート成形により、酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質シートを形成し、このシートを焼結することにより形成することができる。

【0018】この三次元網状構造の多孔質シートを焼結する前か後に、電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料のスラリーを含浸させ、必要ならばこれを厚さ方向に熱圧縮させてから、焼結すると、本発明の電極を製造することができる。この電極の片面に、酸化物イオン伝導性材料の溶射または電気化学的蒸着により緻密な電解質層を形成すると、固体酸化物型燃料電池の電極／電解質積層体を製造することができる。

【0019】また、上記の未焼結の三次元網状構造のシートに、酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質シートを熱圧着させ、得られた積層体を焼結すると、固体酸化物型燃料電池の電極骨格／電解質積層体を得られる。さらに、得られた焼結体に電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料のスラリーを含浸させ、再び焼結すると、固体酸化物型燃料電池の電極／電解質積層体を製造することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】従来の固体酸化物型燃料電池の電極は、通常は電極材料の微粉末の焼結体であり、粒子と気孔とが単純に分散した構造を持つ。即ち、気孔は電極材料の粒子間に存在するだけである。傾斜組成を有する場合でも、電極材料の粒子が層の厚み方向で変化することを除けば、この単純な分散構造の点では同じである。

【0021】特開平6-251772号等に開示されているような、焼成中に消失する固体粉末状の有機増孔剤を用いると、粒子間の気孔よりは大きな空隙が電極内に生成するので、電極の気孔率が増大する。しかし、その場合でも、この大きな空隙が電極内に散在するだけであり、電極が三次元網状構造とはならないので、比表面積は小さく、空隙に別の粒子を大量に付着させることは実質的に不可能である。本発明の電極は、図1に略図で示すように、三次元網状構造の多孔質焼結体から構成された骨格1の表面に、粒子2を付着させた構造を持つ。三次元網状構造の骨格1は、液体の蒸発による気泡発生により生

成した大きな気孔A（即ち、網状構造の気孔）と、骨格を構成する粒子間の小さい気孔B（即ち、焼結体内部の気孔）の2種類の気孔を有する。この骨格1の表面、即ち、骨格の外表面と大きな気孔Aの表面に、粒子2が付着する。なお、作図の関係上、付着粒子2は互いに孤立しているように描かれているが、実際には付着粒子2同士が互いに接触して、極薄の多孔質被覆層を形成している。

【0022】従って、固体が多孔質の骨格1と付着粒子2という2種類の材料からなり、気孔についても大きな気孔Aと小さな気孔Bの2種類からなる点で、従来の電極とは異なる。また、骨格は三次元網状構造であり、これは上記の有機増孔剤により形成される多孔質体とは異なる。

【0023】粒子2が付着した骨格表面、即ち、骨格の外表面と網状構造内の大きな気孔Aの表面が電極表面となる。従って、従来のように外表面のみが電極表面となる場合に比べて、電極の表面積が飛躍的に増大するので、三相界面長さも著しく大きくなり、電極特性が大幅に向上する。また、電極骨格の気孔率が非常に大きいため、熱衝撃および熱歪みに対する緩和作用も大きく、電解質との熱膨張率の差による破壊の発生を防ぐことができる。さらに、電極骨格を電解質の材料と同一または同系の材料とすれば、熱衝撃や熱歪みは著しく小さくなる。

【0024】電極の骨格1は、固体電解質に通じる酸化物イオンの通り道になるので、ある程度の酸化物イオン伝導性が必要である。そのため、骨格の材料としては、酸化物イオン伝導性材料および酸化物イオン混合伝導性材料から選ばれた少なくとも1種を用いる。

【0025】一方、付着粒子2は、三相界面で酸化物イオンの受渡しに必要な電子の通り道になるので、ある程度の電子伝導性が必要である。そのため、付着粒子は、電子伝導性材料および酸化物イオン混合伝導性材料から選ばれた少なくとも1種の材料から構成する。好ましくは、付着粒子の少なくとも一部は電子伝導性材料から構成する。即ち、付着粒子は電子伝導性材料のみからなるか、または電子伝導性材料と酸化物イオン混合伝導性材料との混合物からなる。

【0026】なお、本明細書において、酸化物イオン伝導性材料とは、イオン輸率が0.7以上の酸化物イオン伝導性材料を意味する。酸化物イオン混合伝導性材料はイオン輸率が0.1～0.7の酸化物イオン伝導性材料を意味する。イオン輸率が0.1未満の酸化物イオン伝導性材料は、電子伝導性材料となる。

【0027】骨格1に適した材料としてまず挙げられるのは、従来より固体酸化物型燃料電池の固体電解質として使用されてきた酸化物イオン伝導性材料である。即ち、代表的には、ホタル石型結晶構造を持つイットリア安定化ジルコニア（YSZ）であるが、燃料電池用の固

体電解質として使用できることが知られている他の酸化物イオン伝導性材料も使用することができる。

【0028】YSZを凌ぐ導電性を示す酸化物イオン伝導性材料として、本出願人らが先に出願した、次の①式で示される組成を持つ、ペロブスカイト型結晶構造のランタンガレート系材料がある。た。この材料は、固体酸化物型燃料電池の固体電解質として好適な特性を持ち、低温でも高い導電性を示すので、従来の1000℃前後より運転温度を低くした固体酸化物型燃料電池の構築が可能となる。この材料も、本発明における電極の骨格材料として非常に好適である。

【0029】 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{B}_1\text{B}_2\text{O}_3 \cdots \textcircled{1}$
式中、Ln=La、Ce、Pr、Nd、およびSmの1種もしくは2種以上、好ましくはLaおよび/またはNd、より好ましくはLa；A=Sr、Ca、Baの1種もしくは2種以上、好ましくはSr；B1=Mg、Al、Inの1種もしくは2種以上、好ましくはMg；B2=Co、Fe、Ni、Cuの1種もしくは2種以上、好ましくはCoまたはFe、より好ましくはCo；x=0.05～0.3、好ましくは0.10～0.25、より好ましくは0.17～0.22；y=0.025～0.29、好ましくは0.025～0.17、より好ましくは0.09～0.13；z=0.01～0.15、好ましくは0.02～0.15、より好ましくは0.07～0.10；y+z≤0.3、好ましくはy+z=0.10～0.25。

【0030】骨格を酸化物イオン混合伝導体から形成する場合、適当な材料として、上記①式で示され、Ln、A、B1、B2、およびxは上記の通りであり、yおよびzが次の通りである、ペロブスカイト型構造のランタンガレート系材料が挙げられる。

【0031】y=0～0.29、好ましくは0.025～0.17、より好ましくは0.09～0.13；0.15<z≤0.3、好ましくは0.15<z≤0.25；y+z≤0.3、好ましくはy+z=0.10～0.25。即ち、上記①式で示される組成を持つランタンガレート系材料は、z値が0.15以下であると、イオン輸率が大きくなって酸化物イオン伝導体となるが、z値が0.15を超えるとイオン輸率が低下し、酸化物イオン混合伝導体となる。

【0032】骨格材料に適した別の酸化物イオン混合伝導体として、次の②式で示される、やはりペロブスカイト型結晶構造の材料がある：

$\text{A}'_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3 \cdots \textcircled{2}$
式中、A' = 3価イオンの8配位イオン半径が1.05～1.15Åの1種もしくは2種以上のランタノイド金属；B' = Co、Fe、Ni、Cuの1種もしくは2種以上、好ましくはCo
x' = 0.05～0.3、好ましくは0.05～0.2；y' = 0.05～0.3、好ましくは0.08～0.2。

【0033】A'金属の例は、Nd、Pr、Sm、Ce、Eu、Gd等であり、このうち特に好ましいのはNdである。上の②式で示される材料は、①式で示される材料よりさらに高い導電性を示すことができる。

【0034】電極が燃料極（アノード）である場合、骨格が上記の酸化物イオン混合伝導体からなると、燃料極が曝される還元雰囲気において全導電率が低下するので好ましくない。電極が空気極（カソード）である場合には、骨格が酸化物イオン混合伝導体であっても上記のような問題はない。従って、空気極の骨格材料は、酸化物イオン伝導体でも酸化物イオン混合伝導体でもよく、その両者の混合物でもよい。

【0035】この三次元網状構造を持つ骨格1の表面（網状構造の空隙、即ち、大きな気孔Aの表面を含む）に付着した粒子2は、前述のように、電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料から構成する。この付着粒子は、従来より燃料極または空気極に使用されてきた材料から構成すればよい。

【0036】燃料極の付着粒子の材料としては、Ni、Co、 $Ce_{1-m}C_mO_2$ （CはSm、Gd、Y、Caの1種もしくは2種以上、 $m=0\sim0.4$ ）から選ばれた少なくとも1種を使用することができる。このうち、 $Ce_{1-m}C_mO_2$ （これは $m=0$ の場合は CeO_2 である）は酸化物イオン混合伝導体であり、金属は当然ながら電子伝導体である。好ましいのは、NiとCoから選ばれた少なくとも1種の金属（好ましくはNi）と、 $Ce_{1-m}C_mO_2$ との混合物である。

【0037】空気極の付着粒子の材料としては、電子伝導性材料または酸化物イオン混合伝導性材料である、LaMnO₃系、LaCoO₃系、SmCoO₃系、PrCoO₃系の少なくとも1種の材料を使用できる。ここで、例えば、LaMnO₃系材料とは、LaまたはMnの一部を他の金属で置換した材料も含む意味であり、残りの材料についても同様である。例えば、従来から知られているLaの一部をSrおよび／またはCaで置換した材料も使用できる。

【0038】固体酸化物型燃料電池の電極は固体電解質層と一体化した形態で使用される。本発明に係る三次元網状構造の多孔質焼結体の骨格表面に電極材料の粒子が付着してなる電極は、後述するように、焼結前の熱圧着または焼結した電極への電解質材料の溶射といった方法で、電解質材料と一体化することができる。

【0039】固体電解質と一体化させた場合に問題となる、電解質／電極の界面での熱歪みを解消ないし最小限にするため、電極の骨格を、固体電解質層と同一または同系の材料から構成してもよい。同系の材料とは、主成分と結晶構造が同じ材料を意味する。

【0040】例えば、固体電解質がYSZの場合には、電極の骨格もYSZから構成することができる。また、固体電解質が、上記①式で示される酸化物イオン伝導体（即ち、 z 値が0.15以下）からなる場合には、電極の骨格も、これと同じ酸化物イオン伝導体から構成するか、或いは同系の酸化物イオン混合伝導体である、同じ①式で示されるが、 z 値が0.15より大きい材料、を使用することができる。また、上記②式で示される化合物も、ペロブスカイト型構造の希土類ガレート系という点で共通

する同系材料であるので、電極骨格として十分に使用できる。

【0041】このように電極の大部分を占める骨格の材料を固体電解質の材料と同一または同系の材料とすると、電解質／電極の界面での熱歪みの問題を解消または著しく軽減することができる。しかし、本発明では、電極の骨格が大きな表面積を持つ三次元網状構造となっており、この構造が熱衝撃や熱応力に対して緩和作用を示すので、電解質と電極骨格が異質の材料であっても、両者の熱膨張率の差による破壊の発生は起こりにくい。

【0042】次に本発明に係る電極とその骨格および電極／電解質積層体の製造方法について説明する。三次元網状構造を持つ多孔質焼結体からなる電極骨格は、特開平8-49002号公報に記載された方法に準じて、水不溶性の有機溶剤を利用した発泡シート成形を行い、得られたシートを必要ならばこれを厚さ方向に熱圧縮してから、焼結することにより製造することができる。但し、そこに記載されている金属粉末の代わりに、電極の骨格材料となるセラミック（即ち、酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料）の粉末を使用する。

【0043】この発泡シート成形に使用する骨格材料の粉末（以下、原料粉末ともいう）は、市販品を利用できない場合には、既知の方法で得ることができる。例えば、骨格材料が上記①式で示される組成を持つ材料である場合、各金属（即ち、Ln、A、Ga、BiおよびB2）の酸化物あるいは熱分解して酸化物になる前駆物質（例、炭酸塩、カルボン酸等）を所定の組成比になるような割合で混合し、仮焼した後、ボールミル等で粉砕することにより、原料粉末を調製することができる。原料粉末の平均粒径は0.5～500 μm の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～200 μm である。

【0044】この電極骨格用の原料粉末を、水より蒸気圧の大きい水不溶性有機溶剤、界面活性剤、水溶性樹脂結合剤、可塑剤、および水と混合して、シート成形用のスラリーを調製する。このスラリーは、気泡剤となる水不溶性有機溶剤を含有している点を除けば、通常のシート成形法に用いる水系スラリーと同じである。

【0045】水不溶性有機溶剤は、蒸気圧が水より大きければ特に制限されないが、好ましいのは炭素数5～8の炭化水素系溶剤である。その具体例としては、ネオペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。界面活性剤は特に制限されず、食器用の中性洗剤として使用されるものでもよい。水溶性樹脂結合剤の例としては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースアンモニウム、エチルセルロース、ポリビニルアルコール等がある。可塑剤は必要に応じて使用すればよく、多価アルコール、油脂、エーテル、エ

ステルから選ぶことができる。具体例としては、ポリエチレングリコール、オリーブ油、石油エーテル、フタル酸ジ n -ブチル、ソルビタンモノオレエート、グリセリン等がある。

【0046】上記成分の配合割合は、重量%で、例えば次の通りでよい。

電極骨格を構成する原料粉末：5～80%、

水不溶性有機溶剤：0.05～10%、

水溶性樹脂結合剤：0.5～20%、

界面活性剤：0.05～10%、

可塑剤：15%以下（0でもよい）、

残り：水。

【0047】この水系スラリーをよく混合して、公知のドクターブレード法やスリップキャスト法等によりシート状に成形し、得られたシートを乾燥すると、水が蒸発するより先に、水より蒸気圧の大きい水不溶性有機溶剤が気化して蒸発する。例えば、水不溶性有機溶剤が上記の炭化水素系溶剤である場合には、5℃以上の温度でこの有機溶剤の蒸発が起こる。乾燥は、水の蒸発が急激に起こらないように、比較的低温、例えば、50℃以下、で行うことが好ましい。蒸発する溶剤はスラリー中に分散して閉じ込められていたため、これが気化する際の体積膨張により溶剤蒸発後にはシートに大きな気泡が残る。水も蒸発させて乾燥が終了すると、大きな気泡が多数発生したために三次元網状構造となった、多孔質の発泡シートが得られる。この大きな気泡は、図1に示すように、スラリー形成に用いた骨格材料の粉末の粒径より著しく大きい、大きさは比較的良好にそろっている。このシートは、樹脂結合剤と可塑剤を含むため、気孔率が大きくても、ハンドリング可能な強度を持つ。

【0048】この多孔質の発泡シートを焼結させると、焼結後も三次元網状構造が保持され、三次元網状構造を持った多孔質の電極骨格が得られる。焼結条件は、原料粉末の種類に応じて、焼結が十分に起こるように適当に設定する。焼結前に、焼結温度より低温に加熱してシートから有機物（例、結合剤、可塑剤、界面活性剤）を除去する脱脂を行ってもよい。

【0049】焼結後に得られた三次元網状構造を持つ電極骨格の走査型電子顕微鏡写真の1例を図2に示す。骨格を構成している原料粉末の粒径より著しく大きな気孔（空隙）が多数発生して、焼結体が三次元網状の構造になっていることがわかる。この大きな気孔（図1の気孔A）による表面に加えて、三次元網状構造を構成する焼結体それ自体が、粉末が焼結してできた多孔質体であって、内部に微細な気孔（図1の気孔B）を有するので、この電極骨格は非常に大きな全体比表面積（外部気孔Aの表面と内部気孔Bの表面を合計した比表面積）を有する。全体比表面積は、一般に1000 cm²/cm³以上となる。

【0050】この三次元網状構造の多孔質焼結体（即

ち、電極骨格1）の表面に、粒子2を付着させると、本発明の電極が得られる。この付着は、粒子2を含むスラリーを電極骨格に含浸させた後、焼結することにより実施すればよい。使用するスラリーは水系と有機溶剤系のいずれでもよく、粒子2（即ち、電極材料の粉末）を、上述したような水溶性樹脂結合剤と界面活性剤を含有する水か、または有機溶剤に可溶性樹脂結合剤と界面活性剤を含有する有機溶剤に分散させることにより調製できる。このスラリーの好ましい粉末濃度は20～70重量%である。スラリー中の粉末の平均粒径は0.5～200 μmの範囲内とすることが好ましい。

【0051】図1および図2からわかるように、電極骨格の空隙は、スラリー中の粉末の粒径より非常に大きく、かつ連通しているので、含浸用スラリー中の粒子は、多孔質の電極骨格の外表面だけでなく、電極内部の空隙内にも侵入し、その表面に付着する。含浸後、適当な温度で焼結して、付着した粒子を骨格表面に、または粒子同士で、結合させる。

【0052】得られた電極は、付着させた粒子が燃料極に適した材料であれば燃料極として、空気極に適した材料であれば空気極として使用できる。この電極を固体電解質と一体化させる場合、電極が既に焼結しているので、シート成形法で形成した固体電解質と圧着させることはできない。しかし、電極の片面に、酸化物イオン伝導性材料の層を、溶射または電気化学的蒸着により形成すると、焼結した電極と一体化した緻密な電解質層を形成することができる。

【0053】シート成形法で形成した固体電解質と一体化させる場合には、焼結前の段階で一体化させればよい。即ち、上述したようにして、電極骨格の原料粉末を発泡シート成形して、三次元網状構造を持つ未焼結の電極骨格用の多孔質シートを得る。この多孔質シートに、別に用意した、シート成形法により緻密に形成した未焼結の固体電解質用のシートを、例えばホットプレスを用いて熱圧着させ、得られた積層体を焼結させると、電極骨格／電解質積層体が製造される。電極骨格となる未焼結の多孔質シートは、三次元網状構造を持ち、気孔率が非常に大きい、樹脂結合剤と可塑剤により熱圧着にも耐える機械的強度を持つ。

【0054】焼結して得られた電極骨格／電解質積層体の電極骨格に次いで付着粒子を含有するスラリーを含浸させて、電極骨格の表面（前述したように外表面と大きな気孔の表面を含む）に粒子を付着させる。含浸後、積層体を再び焼結して、付着粒子を骨格に結合させると、電極／電解質積層体が製造される。

【0055】上記のようにして、空気極骨格用の多孔質シートおよび燃料極骨格用の多孔質シートと、別に用意した緻密に形成した電解質シートをホットプレスで熱圧着させ、得られた積層体を焼結させると空気極骨格／電解質／燃料極骨格の3層積層体が製造される。焼結して

得られた3層積層体の空気極骨格と燃料極骨格に次いで付着粒子を含有するスラリーを含浸させて、電極骨格の表面に粒子を付着させ、積層体を再び焼結して、付着粒子を骨格に結合させると空気極/電解質/燃料極の3層構造を持つ平板型の固体酸化物型燃料電池の単セルになる。もちろん、空気極か燃料極の一方だけを上記のいずれかの方法で製造してもよい。この平板型の固体酸化物型燃料電池の単セルを用いて、バイポーラ型またはモノリス型の固体酸化物型燃料電池を作製できる。

【0056】

【実施例】 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ (以下、LSGMC と略記) の組成になるように、各金属酸化物の粉末をボールミル混合した。この混合粉末を1100℃で仮焼した後、再びボールミル混合して、平均粒径約1.5 μm のLSGMC原料粉末を得た。

【0057】重量%で、この原料粉末48.8%、水不混和性の有機溶剤（ヘキサン）2.4%、界面活性剤（食器用中性洗剤）9.8%、水溶性樹脂結合剤（メチルセルロース）4.9%、および可塑剤（グリセリン）4.9%を水中に含有する水系スラリーを調製し、このスラリーからドクターブレード法により2mm厚さのシートを成形した。成形したシートを室温で約30℃で1時間放置する間にシート中に寸法が比較的そろった気泡が多数発生し、厚さが約6mmの三次元網状構造を持つ未焼結の発泡シートになった。

【0058】この多孔質発泡シートを乾燥した後、予めドクターブレード法で別に成形しておいた緻密な電解質シートとホットプレスにより熱圧着させ、電解質/電極骨格となる未焼結の積層体を得た。使用した電解質シートは、上記と同組成のLSGMCからなる原料粉末を使用し、重量%で、この原料粉末61%、界面活性剤（マレイン酸エステル）0.6%、結合剤（ポリビニルブチラール）1.8%、可塑剤（フタル酸ジ-n-ブチル）1.8%を有機溶剤中に含有する溶剤系スラリーを調整し、このスラリーからドクターブレード法で成形することにより得たものであり、厚さは0.25mmであった。

【0059】上記の積層体を大気中、1500℃で3時間焼成して焼結することにより、電解質/電極骨格積層体を得られた。この積層体の電極骨格側の表面の走査型電子顕微鏡写真（倍率40,000倍）を図2に示す。この図からわかるように、電極骨格は三次元網状構造になっていた。別に電極骨格だけの焼結体を同様に作製し、その気孔率と比表面積を測定したところ、気孔率は約50%、全体比表面積は1000 cm^2/cm^3 であった。また、空隙の大きさは約20~1000 μm の範囲であった。

【0060】上記の電解質/電極骨格積層体の電極骨格側に、NiOおよび CeO_2 の混合物の水系スラリーまたは溶剤系スラリー（粉末の平均粒径は1.0 μm 、樹脂結合

剤と界面活性剤を含有）を含浸させ、大気中、1200℃で3時間焼成して、含浸により電極骨格に付着した粒子を結合させた。こうして、LSGMC からなる三次元網状構造を持つ、比表面積が非常に大きい骨格を持ち、その表面にNiOおよび CeO_2 が均一かつ高分散状態で付着している燃料極を、電解質と一体化させた状態で製造することができた。なお、付着粒子のうち、NiOは、固体酸化物型燃料電池の運転時に高温の還元性雰囲気さらされるとNiに還元される。

【0061】空気極の場合も、上と全く同様にして、 LaMnO_3 、 LaCoO_3 、 SmCoO_3 または PrCoO_3 系といった適当な材料の粉末を含有するスラリーを含浸させ、例えば、大気中、1200℃で3時間焼成することにより、電極/電解質積層体を製造することができる。従来の空気極材料としては、導電性はそれほど高くないにもかかわらず、YSZとの熱膨張率差が小さいという理由で LaMnO_3 系材料が主に使用されてきた。本発明では、この材料を電極骨格に付着させるので、熱歪みを受けにくい。そのため、熱膨張率を考慮せずに、導電性の高い材料を選択することが可能となり、電極特性が向上する。

【0062】また、電極骨格についても、LSGMCの代わりに、同じLSGMCで（即ち、上記①式で示される組成を持ち）、Co含有量の多い酸化物イオン混合伝導体、或いは上記②式で示される組成を持つ NdGaO_3 系の酸化物イオン混合伝導体、従来から使用されているYSZなどもある。

【0063】

【発明の効果】本発明に係る固体酸化物型燃料電池の電極は、比表面積の大きい三次元網状構造を持つ多孔質骨格に電極材料の粒子を付着させたものから構成するため、電極中の三相界面長さが大幅に増大し、電極特性が著しく向上する。

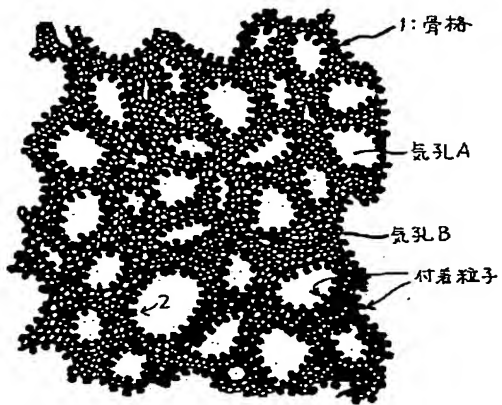
【0064】また、電極の多孔質骨格が非常に大きな比表面積を持つため、熱衝撃および熱歪みに対する緩和作用が働き、電解質との熱膨張率の差による電極の破壊の発生を防ぐことができる。さらに、電極の多孔質骨格を電解質と同じ材料から作製することができ、その場合には電解質との熱膨張率の差がなくなり、熱歪みの発生そのものを解消することができる。電極の付着粒子は、比表面積の大きな骨格に付着しているため、やはり熱応力を受けにくい。以上の総合的な結果として、出力特性と信頼性が大幅に向上したSOFCを構築することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

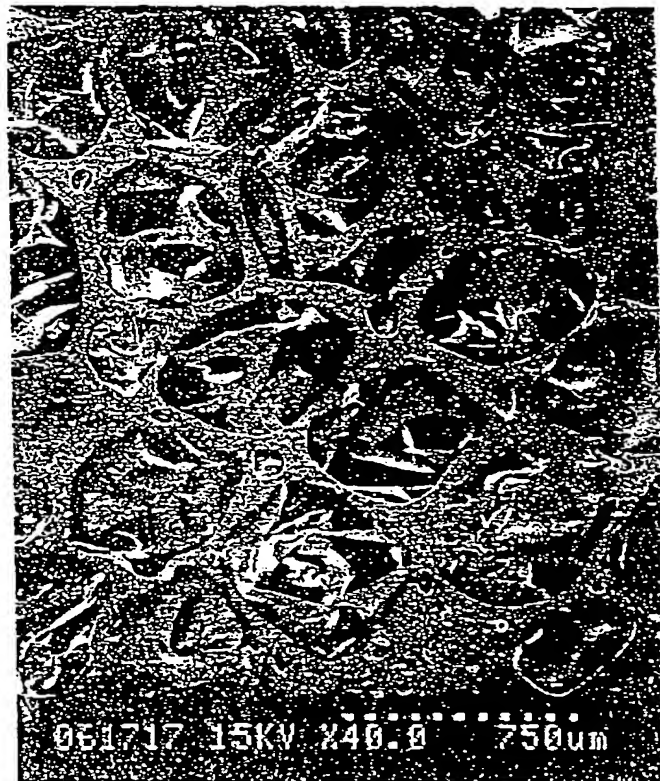
【図1】本発明の電極の構造を模式的に示す説明図である。

【図2】実施例で作製した電極骨格の走査型電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB03
 BB05 BB07 BB12 DD01 EE02
 EE03 EE04 EE12 EE13 HH00
 HH09
 5H026 AA06 BB01 BB02 BB03 BB04
 BB08 CX01 EE02 EE12 EE13
 HH09

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-200614

(43)Date of publication of application : 18.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/12

(21)Application number : 11-001346

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 06.01.1999

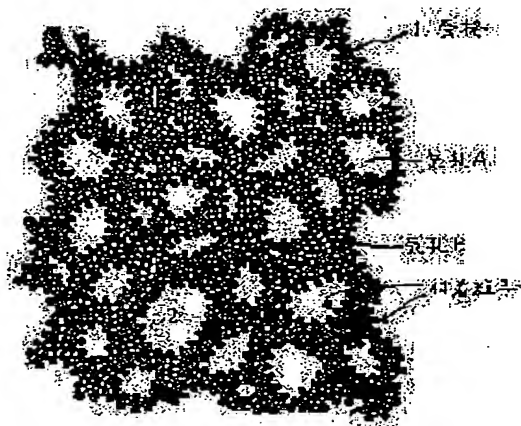
(72)Inventor : KOMADA KIICHI
ADACHI KAZUNORI

(54) ELECTRODE FOR SOLID-OXIDE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode and an electrode/electrolyte layered product for a solid-oxide type fuel cell, having remarkably increased three-phase boundary face lengths and being less subjected to thermal distortion.

SOLUTION: This electrode is made up by depositing particles 2 made of an electron-conductive material and/or an oxide ion mixed conductive material on surfaces of a skeleton 1 made up of a sintered porous body of three-dimensional network structure made of an oxide ion conductive material and/or an oxide ion mixed conductive material. This electrode is manufactured by forming a foamed sheet by sheet-molding from water slurry mixed with a water-insoluble organic solvent as a foaming agent, forming the skeleton 1 by sintering the foamed sheet, impregnating the skeleton with a slurry containing the particles 2, and joining the particles to each other by sintering them.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3230156

[Date of registration] 14.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrode structure and its manufacture approach of the solid acid ghost mold fuel cell (SOFC) with which development is progressing as a fuel cell for a generation of electrical energy of the third generation.

[0002]

[Description of the Prior Art] SOFC has the laminated structure which sandwiched the solid electrolyte with which all consist of an oxide ion conductor between the air pole (cathode) of an electrode, and the fuel electrode (anode), although it is divided roughly into cylindrical and a monotonous mold and there are a bipolar mold and a monolith (one) mold as monotonous mold. Connect the single cel which consists of this layered product through interconnector (separator), and the distributor for gas supply is made to intervene between an electrode and interconnector as occasion demands, or distributor structure is given to interconnector.

[0003] At SOFC, it is oxygen to an air pole side. (air) It is fuel gas to a fuel electrode side. (H₂, CO, CH₄, etc.) It is supplied. When an air pole is passed and it reaches near the interface with a solid electrolyte, the oxygen supplied to the air pole side receives an electron from an air pole here, and is oxide ion. (O₂⁻) It is ionized. The generated oxide ion carries out spreading diffusion of the inside of a solid electrolyte toward the direction of a fuel electrode, reacts with fuel gas near the interface with a fuel electrode, and is a resultant. (H₂ O, CO₂, etc.) It is generated and an electron is emitted to a fuel electrode. This electron is taken out as electrical and electric equipment outside.

[0004] the electrode reaction from the oxygen molecule which happens by the air pole side to oxide ion of SOFC, for example, an ionization reaction, $(1/2 \text{ O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-)$ (1) since three persons of an oxygen molecule, an electron, and oxide ion involve The solid electrolyte which carries oxide ion, and (2) The air pole which carries an electron, and (3) Gaseous phase which supplies an oxygen molecule (air) It is said that it happens only by the interface of the three phase of **. In a fuel electrode side, electrode reaction occurs similarly by the three-phase zone of a solid electrolyte, a fuel electrode, and the fuel gas of a gaseous phase. Therefore, it is considered to be advantageous to a smooth advance of electrode reaction to increase a three-phase zone (it to be "three-phase zone die length" more at accuracy, since this is single dimension-like).

[0005] The ingredient of a solid electrolyte is asked for oxide ion conductivity being high, and it being chemically stable under the conditions from the oxidizing atmosphere by the side of an air pole to the reducing atmosphere by the side of a fuel electrode, and being strong to a thermal shock. Yttria stabilized zirconia (YSZ) is conventionally used as a solid electrolyte ingredient which satisfies these requirements.

[0006] On the other hand, each the air pole and fuel electrode which are an electrode need to consist of high ingredients of electronic conduction nature. Since an air pole ingredient must be chemically stable in the oxidizing atmosphere of the elevated temperature around 1000 degrees C, the metal is unsuitable and the perovskite mold oxide ingredient with electronic conduction nature is suitable. As an example of this ingredient, although there are LaMnO₃, LaCoO₃ and

SmCoO₃, PrCoO₃, the solid solution that permuted a part of La, Sm, or Pr of these compounds from Sr, calcium, etc. further, it is LaMnO₃ with the coefficient of thermal expansion near YSZ. Or the solid solution is mainly used. a fuel electrode ingredient — metals, such as nickel and Co, or nickel-YSZ, and Co-YSZ etc. — a cermet is common. In addition, although metals, such as nickel, are usually the gestalten of oxides, such as NiO, at the time of manufacture, they are returned to a metal at the time of operation of a fuel cell.

[0007] Since a solid electrolyte functions also as a septum for not contacting fuel gas and air directly while it is the migration medium of oxide ion, let it be the precise layer of gas impermeability. On the other hand, let an electrode (an air pole and fuel electrode) be a porous layer so that gas can be made to penetrate. Each class is a spraying process and electrochemical vacuum evaporatio. (EVD) It is formed by law, the sheet forming method using a slurry, screen printing, etc. For example, in the case of a spraying process, a layer precise in a plasma metal spray can form a porous layer by acetylene thermal spraying. A precise layer is formed by the EVD method. A sheet forming method can make and divide a compact layer and a porous layer by the size of the particle diameter of the powder in a slurry, and the existence of an organic pore forming material.

[0008] it mentioned above — as — electrode of SOFC (an air pole and fuel electrode) **** — it is porosity and it is called for that the above-mentioned three-phase zone die length is large. In order to enlarge three-phase zone die length, it is proposed by JP,1-227362,A that a fine grain performs grain refining into the part which touches the electrolyte of an electrode layer so that coarse grain may exist in other parts. Moreover, powder of the organic substance pyrolyzed and removed at the time of sintering when using a sheet forming method (namely, a room temperature solid-state) Increasing the porosity of an electrode is known by adding as a pore forming material and performing sheet forming. (refer to example, JP,6-251772,A, and 6-206781 each official report) .

[0009] Furthermore, adopting the inclination presentation which made presentation change by this interface gently-sloping in order to mainly avoid the rapid change of coefficient of thermal expansion in the interface of an electrolyte and an electrode is also indicated by many patent official reports by making JP,2-278663,A into the start.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, three-phase zone die length could not be enlarged enough, therefore electrode reaction was restricted, and grain refining of the conventional electrode material and adjustment of the porosity of the electrode of SOFC by the means of addition of the organic powder as a pore forming material had the problem that polarization became large and the output of SOFC declined.

[0011] Moreover, it is difficult for the conventional SOFC to make both coefficient of thermal expansion completely in agreement, since the ingredients of an electrode and an electrolyte differ, and heat distortion tended to enter. Although this problem can be eased with the inclination presentation in the above-mentioned interface, an inclination presentation requires time and effort for formation of an inclination presentation layer, when it is not a fundamental solution, since coefficient of thermal expansion is not made in agreement, and serves as cost quantity. This invention offers the electrode and the electrode / solid electrolyte layered products, and those manufacture approaches of the solid acid ghost mold fuel cell which can cancel these troubles.

[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention persons paid their attention to the manufacture approach of the porosity metal body currently indicated by JP,8-49002,A. By this approach, the drainage system slurry containing metal impalpable powder and a water-soluble-resin binder for the usual sheet forming is made to contain the organic solvent of water-insoluble nature with bigger vapor pressure than water, and sheet forming is carried out to it. Since an organic solvent evaporates during desiccation of a Plastic solid, it becomes gas and it evaporates from a Plastic solid, many air bubbles are generated and it becomes a Plastic solid with three-dimensions network structure. Sintering of this Plastic solid obtains the porosity metal sintered compact of three-dimensions network structure.

[0013] Since the porous ingredient forms three-dimensions network structure in itself which metal impalpable powder sintered this sintered compact, and was able to do it, the whole specific surface area which also applied the surface area inside network structure becomes very large with three or more 1000 cm²/cm, and the whole porosity is 80 - 97%. Although some which galvanized the metal are in the polyurethane foam of three-dimensions network structure as a metal body which has the conventional three-dimensions network structure, and porosity is very as large as 92 - 96% as for this, specific surface area is only 5-75 cm²/cm³.

[0014] If this invention persons formed the electrode frame of three-dimensions network structure by this approach and made the particle of an electrode material adhere to the front face of this electrode frame as a result of trying to apply the manufacture approach of the above-mentioned porosity metal body to the ceramic ingredient for electrode formation and repeating examination, since the surface area used for electrode reaction would become very large, it found out that the above-mentioned technical problem was solvable.

[0015] It is the electrode of the solid acid ghost mold fuel cell which this invention has the frame which consisted of porosity sintered compacts of the three-dimensions network structure which consists of an oxide ion conductivity ingredient and/or an oxide ion mixed conductivity ingredient here, and is characterized by the particle which consists of an electronic conduction nature ingredient and/or an oxide ion mixed conductivity ingredient having adhered to the front face of this frame. The gestalt of the electrode with which this electrode was formed in precise one side or precise both sides of a solid electrolyte layer of oxide ion conductivity at an electrolyte and one / [desirable] electrolyte layered product, or an electrode / electrolyte / electrode layered product is taken.

[0016] This invention relates also to the solid acid ghost mold fuel cell characterized by having the air pole and/or fuel electrode which consist of an electrode of the above-mentioned structure again.

[0017] The frame of the electrode of this invention can form the porosity sheet of the three-dimensions network structure which consists of an oxide ion conductivity ingredient and/or an oxide ion mixed conductivity ingredient by the sheet forming using the drainage system slurry which made the water immiscible organic solvent with larger vapor pressure than water contain, and can form it by sintering this sheet.

[0018] The slurry of an electronic conduction nature ingredient and/or an oxide ion mixed conductivity ingredient is infiltrated into the back before sintering the porosity sheet of this three-dimensions network structure, and if required, after making the heat compression of this carry out in the thickness direction, if it sinters, the electrode of this invention can be manufactured. If a precise electrolyte layer is formed in one side of this electrode by thermal spraying of an oxide ion conductivity ingredient, or electrochemical vacuum evaporatio, the electrode / electrolyte layered product of a solid acid ghost mold fuel cell can be manufactured.

[0019] Moreover, thermocompression bonding of the precise solid electrolyte sheet of oxide ion conductivity is carried out to the sheet of the three-dimensions network structure which is not sintered [above], and if the obtained layered product is sintered, the electrode frame / electrolyte layered product of a solid acid ghost mold fuel cell will be obtained. Furthermore, if the obtained sintered compact infiltrates the slurry of an electronic conduction nature ingredient and/or an oxide ion mixed conductivity ingredient and it sinters again, the electrode / electrolyte layered product of a solid acid ghost mold fuel cell can be manufactured.

[0020]

[Embodiment of the Invention] The electrode of the conventional solid acid ghost mold fuel cell is usually the sintered compact of the impalpable powder of an electrode material, and has the structure which a particle and pore distributed simply. That is, pore only exists between the particles of an electrode material. If the particle of an electrode material removes changing in the thickness direction of a layer even when it has an inclination presentation, in respect of this simple decentralized structure, it is the same.

[0021] If the organic pore forming material of the shape of solid-state powder which disappears during baking which is indicated by JP,6-251772,A etc. is used, since a bigger opening than the pore between particles will generate in an electrode, the porosity of an electrode increases.

However, since these big openings are only scattered in an electrode and an electrode does not serve as three-dimensions network structure even in such a case, specific surface area is small and it is substantially impossible to make another particle adhere to an opening in large quantities. The electrode of this invention has the structure where the particle 2 was made to adhere in the front face of the frame 1 which consisted of porosity sintered compacts of three-dimensions network structure, as shown to drawing 1 in schematic drawing. It is the big pore A (namely, pore of network structure) which generated the frame 1 of three-dimensions network structure by gassing by evaporation of a liquid. Small pore B between the particles which constitute a frame (namely, pore inside a sintered compact) It has two kinds of pores. A particle 2 adheres to the front face of this frame 1, i.e., the outside surface of a frame and the front face of the big pore A. In addition, on the relation of a plot, although the adhesion particle 2 is drawn as isolated mutually, in fact, adhesion particle 2 comrades contact mutually and it forms the ultra-thin porosity enveloping layer.

[0022] Therefore, it differs from the conventional electrode in that a solid-state consists of two kinds of ingredients called a porous frame 1 and the porous adhesion particle 2, and consists of two kinds, the big pore A and the small pore B, also about pore. Moreover, a frame is three-dimensions network structure and this differs from the porous body formed of the above-mentioned organic pore forming material.

[0023] The frame front face to which the particle 2 adhered, i.e., the outside surface of a frame and the front face of the big pore A within network structure, turns into an electrode surface. Therefore, since the surface area of an electrode increases by leaps and bounds compared with the case where only an outside surface turns into an electrode surface like before, three-phase zone die length also becomes remarkably large, and its electrode characteristic improves sharply. Moreover, since the porosity of an electrode frame is very large, the relaxation operation over a thermal shock and heat distortion is also large, and generating of destruction by the difference of coefficient of thermal expansion with an electrolyte can be prevented. Furthermore, an ingredient, then a thermal shock the same as that of an electrolytic ingredient or affiliated, and heat distortion become remarkably small about an electrode frame.

[0024] Since the frame 1 of an electrode becomes a path as the oxide ion which leads to a solid electrolyte, a certain amount of oxide ion conductivity is required for it. Therefore, as an ingredient of a frame, at least one sort chosen from the oxide ion conductivity ingredient and the oxide ion mixed conductivity ingredient is used.

[0025] On the other hand, since the adhesion particle 2 becomes a path as an electron required for delivery of oxide ion at a three-phase zone, a certain amount of electronic conduction nature is required for it. Therefore, an adhesion particle consists of at least one sort of ingredients chosen from the electronic conduction nature ingredient and the oxide ion mixed conductivity ingredient. Preferably, a part of adhesion particle [at least] consists of electronic conduction nature ingredients. That is, an adhesion particle consists only of an electronic conduction nature ingredient, or consists of mixture of an electronic conduction nature ingredient and an oxide ion mixed conductivity ingredient.

[0026] In addition, it sets on these specifications and, for an oxide ion conductivity ingredient, the ion transference number is 0.7. The above oxide ion conductivity ingredient is meant. The ion transference number an oxide ion mixed conductivity ingredient 0.1-0.7 An oxide ion conductivity ingredient is meant. The ion transference number is 0.1. The oxide ion conductivity ingredient of the following turns into an electronic conduction nature ingredient.

[0027] The oxide ion conductivity ingredient conventionally used as a solid electrolyte of a solid acid ghost mold fuel cell is first mentioned as an ingredient suitable for a frame 1. namely, yttria stabilized zirconia which has a fluorite mold crystal structure typically (YSZ) it is -- although -- other oxide ion conductivity ingredients with which it is known that it can be used as a solid electrolyte for fuel cells can be used.

[0028] There is a lanthanum gallate system ingredient of the perovskite mold crystal structure with the presentation shown by the following ** formula for which these people applied previously as an oxide ion conductivity ingredient in which the conductivity which endures YSZ is shown. **. Since this ingredient has a property suitable as a solid electrolyte of a solid acid

ghost mold fuel cell and shows high conductivity also at low temperature, the construction of the solid acid ghost mold fuel cell which made the operating temperature low of it is attained from conventional 1000-degree-C order. This ingredient is also very suitable as a frame ingredient of the electrode in this invention.

[0029] $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{B}_1\text{yB}_2\text{zO}_3$... Inside of ** type, $\text{Ln}=\text{La}$, And/or, it Nd(s) . one sort of Ce, Pr, Nd, and Sm, or two sorts or more — desirable — La — More preferably One sort or two sorts or more (La; $\text{A}=\text{Sr}$, and calcium and Ba), Preferably One sort or two sorts or more (Sr; $\text{B}_1=\text{Mg}$, and aluminum and In), Preferably One sort or two sorts or more (Mg; $\text{B}-2=\text{Co}$, and Fe, nickel and Cu), desirable — Co or Fe — more — desirable — Co; $x=0.05-0.3$ — desirable — 0.10 to 0.25 — more — desirable — 0.17-0.22; $y=0.025-0.29$ — desirable — 0.025 to 0.17 — more — desirable — 0.09-0.13; $z=0.01-0.15$ — desirable — 0.02 to 0.15 — more — desirable — 0.07-0.10; $y+z \leq 0.3$ — desirable — $y+z=0.10-0.25$.

[0030] When forming a frame from an oxide ion mixed conductor, as a suitable ingredient, it is shown by the above-mentioned ** type and the lanthanum gallate system ingredient of perovskite type structure which Ln, A, B1, B-2, and x are as above-mentioned, and is as y and z being degrees is mentioned.

[0031] $y=0$ to 0.29 — desirable — 0.025 to 0.17 — more — desirable — 0.09 to 0.13; $0.15 < z \leq 0.3$ — desirable — $0.15 < z \leq 0.25$; $y+z \leq 0.3$ — desirable — $y+z=0.10-0.25$. That is, although the ion transference number becomes it large that z value is 0.15 or less and the lanthanum gallate system ingredient with the presentation shown by the above-mentioned ** formula serves as an oxide ion conductor, if z value exceeds 0.15, the ion transference number will fall and it will serve as an oxide ion mixed conductor.

[0032] Are shown by the following ** type as another oxide ion mixed conductor suitable for a frame ingredient. $\text{A}'_{1-x}\text{Cax}'\text{Ga}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ which has the ingredient of the perovskite mold crystal structure too ... Inside of ** type, One sort or two sorts or more of lanthanoids metals whose 8 coordination ionic radii of $\text{A}' = \text{trivalent ion}$ are 1.05-1.15Å; $\text{B}' = \text{Co}$, one sort of Fe, nickel, and Cu, or two sorts or more — desirable — $\text{Cox}' = 0.05-0.3$ — desirable — 0.05-0.2; $y' = 0.05-0.3$ — desirable — 0.08-0.2.

[0033] A' Metaled examples are Nd, Pr, Sm, Ce, Eu, Gd, etc., among these especially a desirable thing is Nd. The ingredient shown by upper ** formula can show conductivity still higher than the ingredient shown by ** formula.

[0034] an electrode — fuel electrode (anode) it is — a case — the above [a frame] — if it consists of an oxide ion mixed conductor, since total conductivity will fall in the reducing atmosphere to which a fuel electrode is put, it is not desirable. an electrode — air pole (cathode) it is — even if a frame is an oxide ion mixed conductor, there are no above problems in a case. Therefore, an oxide ion conductor or an oxide ion mixed conductor is sufficient as the frame ingredient of an air pole, and the both mixture is sufficient as it.

[0035] Front face with this three-dimensions network structure of a frame 1 (the opening of network structure, i.e., the front face of the big pore A, is included) The adhering particle 2 consists of an electronic conduction nature ingredient and/or an oxide ion mixed conductivity ingredient as mentioned above. What is necessary is for this adhesion particle just to consist of ingredients conventionally used for a fuel electrode or an air pole.

[0036] as the ingredient of the adhesion particle of a fuel electrode — nickel, Co, and $\text{Ce}_{1-m}\text{CmO}_2$ (C is one sort of Sm, Gd, Y, and calcium or two sorts or more, and $m=0-0.4$) from — at least one selected sort can be used. Among these, $\text{Ce}_{1-m}\text{CmO}_2$ (in the case of $m=0$, this is CeO_2) It is an oxide ion mixed conductor, and a metal is an electronic conductor though natural. Desirable one is at least one sort of metals chosen from nickel and Co. (preferably nickel) $\text{Ce}_{1-m}\text{CmO}_2$ It is mixture.

[0037] As an ingredient of the adhesion particle of an air pole, it is LaMnO_3 which is an electronic conduction nature ingredient or an oxide ion mixed conductivity ingredient. A system and LaCoO_3 A system and SmCoO_3 A system and PrCoO_3 At least one sort of ingredients of a system can be used. Here, it is LaMnO_3 . A system ingredient is the semantics also containing the ingredient which permuted a part of La or Mn with other metals, and the same is said of the remaining ingredient. For example, the ingredient which permuted a part of La known from the

former from Sr and/or calcium can also be used.

[0038] The electrode of a solid acid ghost mold fuel cell is used with the gestalt united with the solid electrolyte layer. The electrode with which the particle of an electrode material comes to adhere to the frame front face of the porosity sintered compact of the three-dimensions network structure concerning this invention is an approach of thermal spraying of the electrolyte ingredient to the thermocompression bonding or the sintered electrode before sintering, and can be united with an electrolyte ingredient so that it may mention later.

[0039] When it is made to unite with a solid electrolyte, in order to make into a dissolution thru/or the minimum heat distortion by the interface of the electrolyte/electrode which poses a problem, the frame of an electrode may consist of ingredients the same as that of a solid electrolyte layer, or affiliated. An affiliated ingredient means the ingredient with same principal component and crystal structure.

[0040] For example, when a solid electrolyte is YSZ, the frame of an electrode can also consist of YSZ(s). moreover, oxide ion conductor in which a solid electrolyte is shown by the above-mentioned ** formula (0.15 or less [That is, z value]) from — although the frame of an electrode is also constituted from same oxide ion conductor as this or it is shown by the same ** type which is an affiliated oxide ion mixed conductor when becoming, an ingredient with larger z value than 0.15 can be used. Moreover, since the compound shown by the above-mentioned ** formula is also the affiliated ingredient which is common in respect of the rare earth gallate system of perovskite type structure, it can fully be used as an electrode frame.

[0041] thus — if the ingredient of the frame which occupies most electrodes is used as the ingredient of a solid electrolyte, and a same or affiliated ingredient — the problem [interface / of an electrolyte/electrode] of heat distortion — a dissolution — or it is remarkably mitigable. However, in this invention, since the frame of an electrode has three-dimensions network structure with big surface area and this structure shows a relaxation operation to a thermal shock or thermal stress, even if an electrolyte and an electrode frame are heterogeneous ingredients, generating of destruction by the difference of both coefficient of thermal expansion cannot take place easily.

[0042] Next, the manufacture approach of of the electrode concerning this invention, its frame, and an electrode / electrolyte layered product is explained. The electrode frame which consists of a porosity sintered compact with three-dimensions network structure can be manufactured by sintering, after it performs foaming sheet forming using the organic solvent of water-insoluble nature, and carrying out heat compression of this in the thickness direction according to the approach indicated by JP,8-49002,A, if required in the obtained sheet. However, ceramic which serves as a frame ingredient of an electrode instead of the metal powder indicated there (namely, an oxide ion conductivity ingredient and/or an oxide ion mixed conductivity ingredient) Powder is used.

[0043] Powder of the frame ingredient used for this foaming sheet forming (henceforth raw material powder) When a commercial item cannot be used, it can obtain by the known approach. For example, it be each metal when it be the ingredient in which a frame ingredient have the presentation show by the above-mentioned ** formula. (namely, Ln, A, Ga, B1, and B-2) Oxide or precursor which pyrolyze and become oxide s (an example, a carbonate, carboxylic acid, etc.) After mix and carry out temporary quenching at a rate which become a predetermined presentation ratio, raw material powder can be prepare by grind with a ball mill etc. mean particle diameter of raw material powder 0.5-500 the range of mum — desirable — more — desirable — 0.5-200 It is mum.

[0044] The raw material powder for these electrode frames is mixed with a water-insoluble nature organic solvent with larger vapor pressure than water, a surfactant, a water-soluble-resin binder, a plasticizer, and water, and the slurry for sheet forming is prepared. This slurry is the same as the drainage system slurry used for the usual sheet forming method, if the point containing the water-insoluble nature organic solvent used as a cellular agent is removed.

[0045] Although it will not be restricted especially if a water-insoluble nature organic solvent has vapor pressure larger than water, the hydrocarbon system solvent of carbon numbers 5-8 is desirable. As the example, a neopentane, a hexane, an isohexane, a heptane, an iso heptane, an

octane, benzene, toluene, etc. are mentioned. Especially a surfactant may not be restricted but may be used as neutral detergent for tableware. As an example of a water-soluble-resin binder, there are methyl cellulose, the hydroxypropyl methylcellulose, hydroxyethyl methyl cellulose, carboxymethyl-cellulose ammonium, ethyl cellulose, polyvinyl alcohol, etc. A plasticizer can be chosen from polyhydric alcohol, fats and oils, the ether, and ester that what is necessary is just to use it if needed. As an example, there are a polyethylene glycol, olive oil, the petroleum ether, di-n-butyl phthalate, sorbitan monooleate, a glycerol, etc.

[0046] The blending ratio of coal of the above-mentioned component is weight %, for example, is easy to be as follows.

Raw-material powder which constitutes an electrode frame: 5 - 80%, water-insoluble nature organic solvent: 0.05-10%, and water-soluble-resin binder: 0.5 - 20%, surfactant: 0.05-10%, a plasticizer: 15% or less (0 is sufficient) It remains and is :water.

[0047] This drainage system slurry is often mixed, and if it fabricates in the shape of a sheet by the well-known doctor blade method, the slip casting method, etc. and the obtained sheet is dried, a water-insoluble nature organic solvent with larger vapor pressure than water will evaporate and evaporate previously rather than water evaporates. For example, when a water-insoluble nature organic solvent is the above-mentioned hydrocarbon system solvent, evaporation of this organic solvent takes place at the temperature of 5 degrees C or more. the low temperature of desiccation by coming out, for example, perform 50 degrees C or less, is comparatively desirable so that evaporation of water may not take place rapidly. Since the evaporating solvent was distributed and shut up into the slurry, after solvent evaporation, big air bubbles remain in a sheet by the cubical expansion at the time of this evaporating. After also evaporating water and completing desiccation, since many big air bubbles were generated, the porous foaming sheet used as three-dimensions network structure is obtained. Although these big air bubbles are more remarkably [than the particle size of the powder of the frame ingredient used for slurry formation] large as shown in drawing 1 , magnitude has gathered comparatively well. This sheet has the reinforcement which can be handled, even if porosity is large, since a resin bond agent and a plasticizer are included.

[0048] If the foaming sheet of this porosity is made to sinter, three-dimensions network structure will be held also even for after sintering, and the electrode frame of porosity with three-dimensions network structure will be obtained. According to the class of raw material powder, sintering conditions are suitably set up so that sintering may fully take place. Before sintering, it heats at low temperature from sintering temperature, and is the organic substance from a sheet. (an example, a binder, a plasticizer, surfactant) Cleaning to remove may be performed.

[0049] One example of the scanning electron microscope photograph with the three-dimensions network structure acquired after sintering of an electrode frame is shown in drawing 2 . Big pore more remarkable than the particle size of the raw material powder which constitutes the frame (opening) It turns out that a large number occur and the sintered compact has three-dimensions network-like structure. this big pore (pore A of drawing 1) the front face to depend -- in addition, the porous body to which sintered compact itself which constitutes three-dimensions network structure was sintered and made as for powder -- it is -- pore (pore B of drawing 1) detailed inside since it has -- whole specific surface area with this very big electrode frame (specific surface area which totaled the front face of the external pore A, and the front face of the internal pore B) It has. Generally whole specific surface area will be set to three or more 1000 cm²/cm.

[0050] Porosity sintered compact of this three-dimensions network structure (namely, electrode frame 1) If a particle 2 is made to adhere to a front face, the electrode of this invention will be obtained. What is necessary is just to carry out this adhesion by sintering, after infiltrating the slurry containing a particle 2 into an electrode frame. Any of a drainage system and an organic solvent system are sufficient as the slurry to be used, and it is a particle 2 (namely, powder of an electrode material). It can prepare by distributing the organic solvent containing a water-soluble-resin binder which was mentioned above, a resin binder meltable to the water containing a surfactant, or an organic solvent, and a surfactant. The desirable powder concentration of this

slurry is 20 - 70 % of the weight. Mean particle diameter of the powder in a slurry 0.5-200
Considering as within the limits of μm is desirable.

[0051] The opening of an electrode frame is very larger than the particle size of the powder in a slurry, and since it is open for free passage, the particle in the slurry for sinking in invades not only the external surface of a porous electrode frame but in the opening inside an electrode, and adheres to the front face, so that drawing 1 and drawing 2 may show. It sinters at suitable temperature after sinking in, and the adhering particle is combined by the frame front face or particles.

[0052] The obtained electrode can be used as an air pole, if it is the ingredient which fitted the air pole as a fuel electrode when the particle made to adhere was an ingredient suitable for a fuel electrode. Since the electrode has already sintered when making this electrode unite with a solid electrolyte, you cannot make it stuck by pressure with the solid electrolyte formed by the sheet forming method. However, if the layer of an oxide ion conductivity ingredient is formed by thermal spraying or electrochemical vacuum evaporation, the precise electrolyte layer united with the sintered electrode can be formed in one side of an electrode.

[0053] What is necessary is just to make it unify in the phase before sintering, when making it unite with the solid electrolyte formed by the sheet forming method. That is, as it mentioned above, foaming sheet forming of the raw material powder of an electrode frame is carried out, and the porosity sheet for the electrode frames which are not sintered with three-dimensions network structure is obtained. Thermocompression bonding of the sheet for the solid electrolytes which are not sintered [which were precisely formed by the sheet forming method prepared independently] is carried out to this porosity sheet using a hotpress, and if the obtained layered product is made to sinter, an electrode frame / electrolyte layered product will be manufactured. The porosity sheet which is not sintered used as an electrode frame has three-dimensions network structure, and although porosity is very large, it has the mechanical strength which also bears thermocompression bonding with a resin bond agent and a plasticizer.

[0054] The slurry which contains an adhesion particle subsequently to the electrode frame of the electrode frame / electrolyte layered product sintered and obtained is infiltrated, and it is the front face of an electrode frame. (as mentioned above, external surface and the front face of big pore are included) A particle is made to adhere. If a layered product is again sintered after sinking in and an adhesion particle is combined with a frame, an electrode / electrolyte layered product will be manufactured.

[0055] Thermocompression bonding of the electrolyte sheet which was independently prepared as mentioned above with the porosity sheet for air pole frames and the porosity sheet for fuel electrode frames and which was fabricated precisely is carried out with a hotpress, and if the obtained layered product is burned, the three-layer layered product of an air pole frame / electrolyte / fuel electrode frame will be manufactured. If infiltrate the slurry which contains an adhesion particle subsequently to the air pole frame and fuel electrode frame of a three-layer layered product which were sintered and obtained, a particle is made to adhere to the front face of an electrode frame, a layered product is sintered again and an adhesion particle is combined with a frame, it will become the single cel of the solid acid ghost mold fuel cell of a monotonous mold with the three-tiered structure of an air pole / electrolyte / fuel electrode. Of course, only one side of an air pole or a fuel electrode may be manufactured by one of the above-mentioned approaches. The solid acid ghost mold fuel cell of a bipolar mold or a monolith type is producible using the single cel of this monotonous type of solid acid ghost mold fuel cell.

[0056]

[Example] $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ (the following, LSGMC, and brief sketch) Ball mill mixing of the powder of each metallic oxide was carried out so that it might be formed. After carrying out temporary quenching of this mixed powder at 1100 degrees C, ball mill mixing is carried out again, and it is mean-particle-diameter abbreviation. 1.5-micrometer LSGMC Raw material powder was obtained.

[0057] Organic solvent of the 48.8% of this raw material powder and water immiscibility in weight % (hexane) 2.4 %, surface active agent (neutral detergent for tableware) 9.8 %, water-soluble-resin binder (methyl cellulose) 4.9 % and plasticizer (glycerol) The drainage system slurry which

contains 4.9 % underwater was prepared, and the sheet of 2mm thickness was fabricated with the doctor blade method from the slurry of ****. While leaving the fabricated sheet at about 30 degrees C in the room temperature for 1 hour, many air bubbles with which the dimension gathered comparatively in the sheet were generated, and it became the foaming sheet which is not sintered with the three-dimensions network structure whose thickness is about 6mm.

[0058] After drying this porosity foaming sheet, thermocompression bonding was carried out with the precise electrolyte sheet and precise hotpress which were beforehand fabricated with the doctor blade method independently, and the layered product which is not sintered used as an electrolyte / electrode frame was obtained. The raw material powder which consists of LSGMC of the above and this presentation is used for the used electrolyte sheet, it is weight %, and is 61% of this raw material powder, and a surface active agent. (maleate) 0.6 %, binder (polyvinyl butyral) 1.8 %, plasticizer (di-n-butyl phthalate) The solvent system slurry which contains 1.8 % in an organic solvent was adjusted, it obtained by fabricating with a doctor blade method from this slurry, and thickness was 0.25mm.

[0059] The electrolyte / electrode frame layered product was obtained by calcinating the above-mentioned layered product for 3 hours, and sintering it at 1500 degrees C, among atmospheric air. Scanning electron microscope photograph of the front face by the side of the electrode frame of this layered product (one 40,000 times the scale factor of this) It is shown in drawing 2 . As shown in this drawing, the electrode frame had become three-dimensions network structure. the place which produced the sintered compact of only an electrode frame similarly independently, and measured the porosity and specific surface area -- porosity -- about 50% and whole specific surface area -- 1000 cm²/cm³ it was . Moreover, the range of the magnitude of an opening was about 20-1000 micrometers.

[0060] To the electrode frame side of the above-mentioned electrolyte / electrode frame layered product, it is NiO and CeO₂. The drainage system slurry or solvent system slurry of mixture (powdered mean particle diameter contains 1.0 μ m, a resin bond agent, and a surfactant) It was made to sink in, it calcinated at 1200 degrees C among atmospheric air for 3 hours, and the particle which adhered to the electrode frame according to sinking in was combined. in this way, LSGMC from -- a frame with the becoming three-dimensions network structure with a very large specific surface area -- having -- the front face -- NiO and CeO₂ The fuel electrode adhering to homogeneity and a high distribution condition was able to be manufactured in the condition of having made it uniting with an electrolyte. In addition, among adhesion particles, if NiO is exposed to a hot reducing atmosphere at the time of operation of a solid acid ghost mold fuel cell, it will be returned to nickel.

[0061] They are LaMnO₃, LaCoO₃, and SmCoO₃ like [in an air pole] a top. Or PrCoO₃ An electrode / electrolyte layered product can be manufactured by infiltrating the slurry containing the powder of a suitable ingredient called a system, for example, calcinating at 1200 degrees C among atmospheric air for 3 hours. As a conventional air pole ingredient, conductivity is LaMnO₃ at the reason a coefficient-of-thermal-expansion difference with YSZ is small in spite of not being so high. The system ingredient has mainly been used. In this invention, since this ingredient is made to adhere to an electrode frame, it is hard to receive heat distortion. Therefore, it becomes possible to choose a conductive high ingredient, without taking coefficient of thermal expansion into consideration, and the electrode characteristic improves.

[0062] moreover -- an electrode frame -- LSGMC The instead same LSGMC (namely, the presentation shown by the above-mentioned ** formula -- having) YSZ currently used from an oxide ion mixed conductor with many Co contents or the oxide ion mixed conductor with the presentation shown by the above-mentioned ** formula of NdGaO₃ system, and the former is effective.

[0063]

[Effect of the Invention] Since the electrode of the solid acid ghost mold fuel cell concerning this invention is constituted from a thing which made the particle of an electrode material adhere to a porosity frame with three-dimensions network structure with a large specific surface area, the three-phase zone die length in an electrode increases sharply, and its electrode characteristic improves remarkably.

[0064] Moreover, since the porosity frame of an electrode has a very big specific surface area, the relaxation operation over a thermal shock and heat distortion can work, and generating of destruction of the electrode by the difference of coefficient of thermal expansion with an electrolyte can be prevented. Furthermore, the porosity frame of an electrode can be produced from the same ingredient as an electrolyte, the difference of coefficient of thermal expansion with an electrolyte is lost in that case, and the generating of heat distortion itself can be canceled. Since the adhesion particle of an electrode has adhered to the frame with a big specific surface area, it cannot receive thermal stress easily too. As the above synthetic result, output characteristics and dependability become possible [building SOFC which improved sharply].

[Translation done.]